

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-21604

⑫ Int. Cl.³
B 01 D 13/00

識別記号
1 0 2

府内整理番号
7433-4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑤ 特 別 昭54-95086

⑦ 発明者 梶原俊

⑥ 出 願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ

⑧ 発明者 植村忠廣

株式会社滋賀事業場内

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

⑨ 出願人 東レ株式会社

⑩ 発明者 春宮紀穂

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明細書

1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

2. 技術請求の範囲

多孔性支持体膜上に疊層層としてフルアリルアルコールを主成分とする架橋複合体からなる半透性薄膜を設けた複合膜を用いて液体を分離する方法として、被処理原液に酸性酸塩、並混酸塩およびまた亜硫酸カスならびに重金属イオンの割離剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は前述の半透性複合膜を用いて逆浸透法により被処理原液を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、酢酸セルロース膜に代表されるロブ (Loeb) 膜とポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルローズ、硝酸セルローズなどからなる支持体膜上に疊層層としてフルアリルアルコールの架橋重合体からなる薄膜を設けた複合膜 (米国特許第3926795号)。ポリアミド系支持体膜上に架橋ポリニチレンイミンからなる疊層層を設けた半透性複合膜 (特開昭52-127401号公報) をどのように代表される半透性の複合膜 (ソンポジット・メンブラン) が知られているが、特記する者の複合膜は酢酸セルロース系のロブ型膜にくらべて、既、アルカリおよび酸性物による即水分解を受け難く、乾燥による属性能の低下がないこと、さらに支持体膜と疊層層を構成する半透性薄膜をエポキシ樹脂 (イソジン化)、四氷目的に成り

などを硫酸など酸の存在下重複合して得られる架橋重合体を障壁膜とする複合膜が卓越した選択性能を有することを見出し、先に提案した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを濾過膜とする液体分離法においては、該海水あるいは工業用水中に含まれる微細物や藻類または貝殻などを逆浸透膜間に被覆膜を供給するための管内に付着、蓄積するのを防止する必要があり、そのためには、該海水または工業用水中には毒素が混入され、海水や工業用水中の微生物、藻類、貝殻に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前述フルフリルアルコールを主成分とする聚丙烯重合体を障壁膜とする複合膜によって脂溶性有機化合物原液を長期間に亘って処理すると、その卓越した選択性能が低下していくという工業上の問題があつた。

本発明者らはこの検査膜原液にもとづくフルフリルアルコールを主成分とする聚丙烯重合体を障壁膜とする半透性複合膜（以下、PVA系複合膜といふ）の選択性能の低下について新規検討を行なつた

- 3 -

膜上にフルフリルアルコールと強酸などの酸触媒を含有する水溶液を滤布して加熱蒸合せしめ、フルフリルアルコールの聚丙烯重合体からなる障壁膜を形成せしめた複合膜、フルフリルアルコールとイソシヤヌル酸、イノシトール、ソルビトールなどの多価アルコールをらびに硫酸からなる復元成分を含む溶液を支持体膜上に塗布し、加熱蒸合せしめて得られる複合膜を並げることができる。特に本発明に用いるPVA系複合膜としては本発明者が先に提案した特願昭53-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

・式の一様式 A で示される化合物



特願58- 21604(2)

同様、該 PVA 系複合膜の選択性能を低下させることなく、工業的又逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出しても心である。

すなわち、本発明の目的は PVA 系複合膜の卓越した選択性能を長期間に亘つて、実質的に低下させることなく、後述強酸膜を膜体分離する方法を提供するにある。他の目的は PVA 系複合膜を逆浸透膜とする膜体分離法において、尚に付着致餌や模擬を操作を必要とせず、大規模な膜体分離手段として容易に実施できる膜体分離膜を提供するにある。

このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的には以下に詳述する方法によつて工業的に有利に達成することができる。

本発明に用いられる逆浸透膜は PVA 系複合膜であり、具体的には前記米国特許第 3,926,798 号明細書に記載されているポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、好ましくは、ポリスルホンからなる支撑体

- 4 -

またはグリシンジル基を有する炭素数 2 ~ 5 の有機基である】

・前記 A の化合物の分子間複合物

- ・前記 A の化合物と炭素数 2 ~ 3 のエボキシ化合物、炭素数 2 ~ 8 の多価アルコール、ポリニテレンオキサイドまたはホルムアルデヒドから選ばれる少なくとも 1 種との複合物
- ・前記 A の分子間複合物と炭素数 2 ~ 8 の多価アルコール、炭素数 2 ~ 17 の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびウツラヒドロフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも 1 種との混合物

前記 A の化合物の具体例としては、1,3,3-トリス(アービドロキシエチル)イソシアヌル酸(以下、THBIO と略す)、ビス(2-ヒドロキ

THEICを用いた場合には、THEICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、微細粉として硫酸を加え、140℃で10分間加熱後減圧下で生成水を含む瓶内の水を除去することにより。

THEICの分子間結合物が得られる。

当製造料の1つであるニボキシ化合物の具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエテレンジリコール、グリセリン、ソルビトール、イノントールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シユウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

硫酸鉄としては、硫酸鉄最も好ましいが、その他のメタノスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸・堿基等も使用できる。反応成分と硫酸鉄との質量比は、その組合せにより最適化することが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

- 7 -

重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルバクムなどを示すことができるが、好ましくは、重亜硫酸ソーダ（50%）がよい。

また、重金属イオン捕縛剤としては、鉄、錫、ニッケル、マンガンなどの過多重金属イオンに配位するもの、例えば、エテレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、クエン酸、草酸、エトロ三酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、0-フェナントロリン、ヒドロキシルアミン等があり、好ましくは、アミノ酸とカルボン酸類を含むタレート配位子を有するEDTA、草酸などの多價酸、クエン酸などのヒドロキシン酸がよい。

脱氯埋漬液への重亜硫酸カリウムおよび/または重亜硫酸カルバクムに含まれる塩素、

特開昭56-21604(3)

用いた場合は1:0.5~1:1程度とするのが良い。

塗液には前記の反応成分、硫酸鉄、水もしくは水溶性有機溶媒の他に、支持体を劣化させない塗料（ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、アロバノール、イソアロバノール等）が加えられてもよく、また支持体表面の耐久性を向上させて塗装を均一に付着させるために界面活性剤（例えばアユオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤）をどうか加えられてもよい。

本発明の特徴はこのよりフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる導線を障壁層として設けた半透性複合膜の早速した選択性、性能を長期間に亘って維持するためには、海水や工業用水などの被処理原液中に重亜硫酸、重亜硫酸カリウム/または重亜硫酸カルバクムおよび重金属イオン封鎖剤を添加するものである。

ここで、重亜硫酸としては、例えば重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルバクムなどを例示することができ、また重亜硫酸カリウムとしては

- 8 -

て添加量を決定するのがよいが、通常の海水の場合には10~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲量でよい。

本発明によって、A系複合膜の透析分離能が長期間に亘って低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、A系複合膜は被処理原液中の重亜硫酸カリウム/または重亜硫酸カルバクム/重金属イオン封鎖剤を添加しなければ、被処理原液中に塩素が含まれていなくてもその透析分離能が低下することを考えると被処理原液中の塩素含有に起因する膜の劣化が生じると考えられる。もちろん、重亜硫酸カリウム/または重亜硫酸カルバクムと重金属イオンをそれぞれ単独で被処理原液中に添加しても、A系複合膜の透析能の低下を止められないが被処理原液

は装置上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに驚くべきことには、本発明においては、必ずしも粗処理段階の堆存酸素量に見合う量の亜硫酸塩および/または亜硫酸鉄塩を添加しなくても重金属イオン拘束剤が共存すれば、より系複合膜の透性性能の低下を顎著に抑制できるという点であり、したがつて、亜硫酸塩および/または亜硫酸鉄塩の添加量を可及的に少くすることができます。

これに對して本発明によれば、

(1) 脱塩率が少なくとも 9 日、透過水透度が少なくとも $0.05 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ という優れた透析分離能を有するアミ系複合膜を用いて粗処理原液を長時間透析分離しても、その初期の透性性能が著しく低下しない。

(2) 粗処理原液にちらかじめ所量の亜硫酸塩および/または亜硫酸鉄塩を含む重金属イオン拘束剤を添加しておらずで継続的に長時間透析分離を行なえばよく、操作が簡便で、格

-11-

特開昭56-21604(4)

別装置を必要とせず、従来の透析分離システムを実質的にそのまま利用できる。

などアミ系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工芸的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

5.5 モの塩化ナトリウム、500 ppm のエチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA)、50 ppm の重碳酸ナトリウムを含む透析液を pH 6.5 に調整して、透析透液の許容取水量とし、循環方式で、スルホン化ポリアルキルアルニール系透析膜 (米国特許 第 3,926,798 号によつて作つた) の性能を連続的に測定した。24 時間後の性能は、食塩挿絶率 9.37 %、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。測定を 2000 時間継続して、評価したところ、食塩挿絶率 9.38 %、透水量 0.29 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ とはほとんど変化しなかつた。この間原水は約 4 日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

-12-

比較例 1

EDTA を全く加えない以外は、実施例 1 と同じ様、同じ運転を行なつた。24 時間後、食塩挿絶率 9.40 %、透水量 $0.28 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は 2000 時間後 食塩挿絶率 9.77 %、透水量 $0.30 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ となり、食塩挿絶率が持されなかつた。

実施例 2

実施例 1 の EDTA の代りにクニン酸 500 ppm 加えた原水を用いて、実施例 1 と同じ運転を行なつた。24 時間後 食塩挿絶率 9.55 %、透水量 $0.23 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた性能は、3000 時間後も実質的に維持された。

比較例 2

実施例 1 において、重碳酸ナトリウムを加え

つけた。

特許出願人 東レ株式会社

第 61 9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 95086 号(特開 昭
56-21604 号, 昭和 56 年 2 月 28 日
発行 公開特許公報 56-211 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 ? (1)

Int. C.I.	識別記号	府内整理番号
B01D 11/00	102	8914-40

手 続 補 正 書

昭和 年 6 月 18 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 95086 号

2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋翌町 2 丁目 2 番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊藤昌義

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の箇

および「発明の詳細な説明」の箇

7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に障壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、被処理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも 1 種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第 8 頁 15 行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも 1 種」と補正します。
- (3) 第 2 頁 6 行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第 8 頁 17 行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。

「亜硫酸ガスは水に溶解すると水の pH によって重亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り扱い上亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で溶解するの